

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-108496

(43)Date of publication of application : 10.09.1977

(51)Int.Cl.

C08G 73/10
// C08L 79/08
C09D 3/49
C09D 5/25
H01B 3/30

(21)Application number : 51-025235

(71)Applicant : SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO LTD

(22)Date of filing : 09.03.1976

(72)Inventor : HOSOKAWA ETSUO
WAKE MISAO
FUKUSHIMA MASATADA

(54) PREPARATION OF POLYIMIDE RESINS

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare polyimide resins useful as insulating coatings consisting of water as a solvent, by reaction of a specific bistrimellitic acid upon a diamine in an organic solvent having alcoholic hydroxyl groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開

昭52-108496

⑪Int. Cl.²
C 08 G 73/10 //
C 08 L 79/08
C 09 D 3/49
C 09 D 5/25
H 01 B 3/30

識別記号

⑫日本分類
26(5) E 131.1
25(1) D 45
24(3) B 816.2
24(3) C 5
60 B 111
62 C 31

庁内整理番号
7133-45
6746-48
6737-48
6737-48
6737-48
6737-48

⑬公開 昭和52年(1977)9月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ポリイミド系樹脂の製造方法

⑯特 願 昭51-25235

⑰出 願 昭51(1976)3月9日

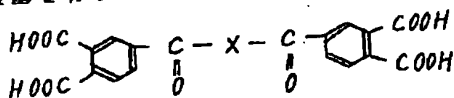
⑱発 明 者 細川悦雄
川崎市川崎区小田栄2丁目1番
1号昭和電線電纜株式会社内
和気操
川崎市川崎区小田栄2丁目1番

同

⑲発 明 者 1号昭和電線電纜株式会社内
福島正忠
川崎市川崎区小田栄2丁目1番
1号昭和電線電纜株式会社内
⑳出 願 人 昭和電線電纜株式会社
川崎市川崎区小田栄2丁目1番
1号
㉑代 理 人 弁理士 山田明信 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 ポリイミド系樹脂の製造方法
2. 特許請求の範囲
(1) 1分子中に少なくとも1個のアルコール性
水酸基を有する有機溶剤中で、H1次の一般式

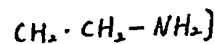
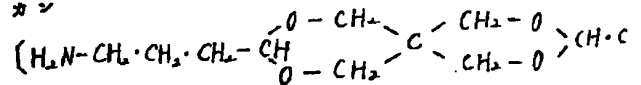


(式中Xは何もないかあるいはエーテル基、低級
アルキレン基を示す。)

で表わされるビストリメリフト酸(その誘導体を
含む、以下同じ。)、または何ビストリメリフト
酸とその他のテトラカルボン酸またはその誘導体
の混合物と、何ジアミンとのほぼ等モルずつを、
反応生成物が水溶化に充分な量の残存カルボキレ
ン基を有するような反応温度および時間のもとで
反応させることを特徴とするポリイミド系樹脂の
製造方法。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の製造方法にお
いて、何ジアミン全体の少なくとも10モル%を

5-9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4-
8-10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデ
カン



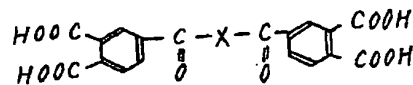
とすることを特徴とするポリイミド系樹脂の製造
方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリイミド系樹脂の製造方法に係り、
特に水を溶媒とする絶縁塗料用樹脂等として極め
て有用なポリイミド系樹脂を、アルコールのよう
な有機溶剤を反応溶剤として製造する方法に關す
る。

ポリイミド系樹脂は優れた耐熱性と耐溶剤性を
有するため、モーターや発電機等各種電気機器の
小型化や高性能化の要請に伴ない、特に大きな耐

性水酸基を有する有機溶剤中で、(1)次の一般式



(式中Xは何もないか、またはエーテル基、低級アルキレン基を示す。)

で表わされるビストリメリット酸、または(4)ビストリメリット酸とその他のテトラカルボン酸またはその誘導体の混合物と、(1)ジアミンとのほぼ等モルずつを、反応生成物かつ水溶化に充分な量の残存カルボキシル基を有するような反応温度および時間のもとで反応させることを特徴とするポリイミド系樹脂の製造方法に関する。

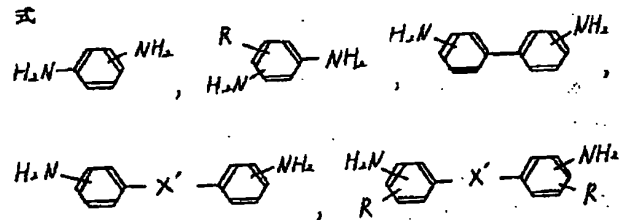
本発明に使用する1分子中に少なくとも1個のアルコール性水酸基を有する有機溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチ

(4)

ルキルエステル等を用いることができる。

而して、テトラカルボン酸成分としてビストリメリット酸を用いる本発明の製造方法においては、反応生成物が反応溶剤に溶解しやすいので沈殿することなく高濃度のポリイミド酸溶液が得られるとともに、得られたポリイミド酸樹脂も塩基で中和することにより容易に水に溶解分散する。

本発明に使用するジアミンとしては、次の一般式



(式中X'はCH₂、O、SO₂、 $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ またはSから選

ばれた2面の基であり、Rは低級アルキル基、低級アルコキシル基、ハロゲン、カルボキシル基、

(5)

熱性を必要とする電気機器の絶縁用樹脂として近時ますます需要が増大しつつある。

従来からこのようなポリイミド系樹脂を製造するには、テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンとをN-メチル-2-ピロリドンのような有機極性溶剤或いはクレゾールやキシレノールのようなフェノール系溶剤中で反応させる方法がとられることが多く、こうして得られた樹脂分濃度が15~20重量%のポリイミド酸溶液或いはポリイミド溶液を基材上に塗布焼付けし絶縁体を形成することが広く行なわれている。

しかしながら従来からのこのような方法においては焼付の際に人体に有害なフェノール系溶剤等の廃ガスが多量に発生するという難点があり、またこれら溶剤の価格が高騰しつつある昨今、これら有害な溶剤を用いない新しい樹脂の製造方法の開発が望まれている。

本発明はこのような従来からの難点を全て解消し新しいポリイミド系樹脂の製造方法を提供するもので、1分子中に少なくとも1個のアルコール

(5)

レングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンのような1価或いは多価のアルコール類、メチルセロソルフ、エチルセロソルフのようなセロソルフ類およびエチルカルビトール、プロピルカルビトール、ブチルカルビトールのような高沸点の1価アルコールや多価アルコール類或いはカルビトール類の使用が、反応温度のコントロールのしやすさの点で好ましい。

本発明に使用するビストリメリット酸以外のテトラカルボン酸としては、ピロメリット酸、5,5',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、5,5',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、フタントテトラカルボン酸、ビクロオクタンテトラカルボン酸等があるが、フタントテトラカルボン酸、ビクロオクタンテトラカルボン酸のような脂肪族或いは脂環族のものを用いた場合には、特に可塑性に優れた樹脂が得られる。

またこれらのテトラカルボン酸或いはビストリメリット酸の誘導体としては、二無水物、低級ア

(6)

ヒドロキシル基またはスルホニル基から選ばれた1個の基である。)

で要される芳香族ジアミン、炭素数が8~8のアルキレンジアミンおよび8・9-ビス(3-アミノプロピル)-2・4・8・10-テトラオキサスピロ(5・5)ウンデカン(以下A.T.U.と略称する。)等があるが、特にA.T.U.の配合量をジアミン成分全体の10モル%以上とした場合には、極めて溶剤に溶解しやすいポリアミド酸樹脂が得られる。

本発明を実施するにあたっては、まず前記テトラカルボン酸成分とジアミン成分のほぼ等モルずつを溶剤と共に仕込むが、この仕込みにあたっては全成分を同時に仕込んでもよいが、成分の数が多いときはまず反応速度の小さい成分だけを先に反応させ、次いで反応速度の大きい成分を追加して反応させることにより特性の良好なポリイミド系樹脂を得ることができる。

反応温度は溶剤の沸点以下で、しかも生成する樹脂が塩基で中和して水溶化するに充分な量のカ

ルボキシル基を有するような温度、例えば70~150℃で、より好ましくは80~130℃とする。

反応は比較的短時間に進行し樹脂分が80~80重量%の高濃度のポリアミド酸溶液が得られる。

以上のようにして得られる本発明のポリイミド系樹脂は、高濃度の溶液のまま金属導体、繊維、シート等の上に塗布焼付けることにより、電気的機械的特性に優れたポリイミド系樹脂被覆層を形成する。

また本発明においては、得られたポリイミド系樹脂の残存する末端カルボキシル基をモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルフォリン、ジメチルアミノアルコール、或いはアンモニア水等の塩基で中和することにより、適当な濃度の水を溶媒とする絶縁塗料を製造することができる。

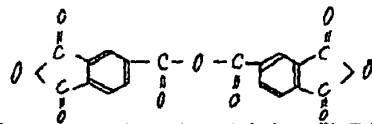
さらに必要に応じて他の水またはアルコールを溶媒とする絶縁塗料、例えば水溶性或いは水分散性のポリエステル樹脂溶液と混合し種々の用途に用いることもできる。

(7)

次に実施例について記載する。

実施例 1

温度計、攪拌機およびコンデンサーを備えた反応容器に、次の化学式



を有するビストリメリツト酸(以下単にビストリメリツト酸と略称する。)二無水物1モルと4,4'-ジアミノジフェニルメタン1モルをエチレングリコール400gと共に入れ、130℃に加熱して60分間反応させた。

得られた透明な樹脂溶液をそのまま銅板上に塗布し250℃で30分間焼付けて透明なフィルムを得た。このフィルムは可撓性がありかつ強靱であつた。

また得られた溶液に100gのジエタノールアミンと250gの水を加えて充分に攪拌し樹脂分濃度が45重量%の透明なポリアミド酸樹脂溶液を得た。

(9)

(8)

実施例 2

フタルカルビトール500g、ビストリメリツト酸0.2モルおよび4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.8モルを反応容器に入れ、150℃で60分間加熱反応させた後、120℃に温度を下げビストリメリツト酸二無水物0.8モルとヘキサメチレンジアミン0.6モルを加えてこの温度でさらに60分間反応を継続させた。次いで生成物をジエタノールアミン110gを含む220℃の水の中に攪拌しながら注加し、樹脂分濃度が40重量%の透明な溶液を得た。

実施例 3~14

表1の配合および条件で実施例1と同様にして樹脂分濃度が58~42重量%の結晶透明なポリアミド酸水溶液を得た。

次に実施例1~14で得られたポリアミド酸溶液を直径1.0mmの軟銅線の上に直接塗布し、常法により焼付けて50μm厚の塗膜を有する絶縁電線を得た。

得られた絶縁電線についての試験結果を表2に

示す。

以下余白

(11)

表 1

配 合 及 び 反 応 条 件		実 施 例												
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
ア ラ カ ル ボ ン 酸	ビストリメリツト酸二無水物	1モル	1	1	1	1		1		0.55	0.55	0.9	0.8	
	ビストリメリツト酸						1						0.5	
	5,5'-4,4'-ジフェニルジカルボキシ酸二無水物											0.05		
	ビトリメリツト酸二無水物											0.05		
	フタル酸トリカルボン酸二無水物									0.45				
ア ミ ン	フタル酸トリカルボン酸										0.15			
	ビスクロロベンゾイルカルボン酸二無水物										0.1	0.5	0.5	
	6,6'-ジプロピルピロフェニルジタン				0.4			0.5						
	6,6'-ジプロピルピロフェニルエーテル	0.5モル				1								
	モートルイレンジアミン	0.5モル						0.5	1	0.2	0.4			
溶 剤	5,5'-ジプロピル-4,4'-ジプロピルピロフェニルジタン		0.7		0.1		1					0.5		
	ヘキサメチレンジアミン			1	0.5								0.5	
	ATU		0.3							0.3	0.5			
	エチレンジグリコール	500g	350	500		350	700		500	500	500	450	500	
	ブタノール				700					500				
水 及 び 塩 基	ブチルカルビトール					350		500						
	水	250g	250	140	50	440	110	210	150	800	550	520	100	
	モノエタノールアミン							30						
	ジエタノールアミン	100g		100	160	100	100	50	100	50	50	50	120	
	トリエタノールアミン		150											
反 応 温 度 (℃)		100	120	130	100	120	120	130	120	110	120	120	120	
時 間 (分)		90	40	50	80	80	70	40	40	70	50	40	40	

(18)

表 2

実 施 例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ピンホール (個/5mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
自己発熱付	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
摩耗回数(回) [荷重 700g]	57	62	60	54	65	58	55	52	63	59	61	60	58	65
軟化温度 (℃) [一点交叉700g荷重]	460	460	450	420	450	450	460	450	440	420	580	400	400	450
ヒートシヨック(倍率) [250℃×1時間]	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1
破壊電圧 (KV)	12.5	13.1	12.7	13.0	12.5	13.4	13.2	12.8	12.4	13.5	12.0	12.6	12.1	12.7

代理人弁理士 山 田 明 信
同 須 山 佐 一



{12}